

Etude de la réactivité de la fonction carbonyle en milieu aqueux alcalin

TRAVAIL D'HABILITATION

présenté

à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
en vue de l'obtention de la *venia legendi*

par

PIERRE YVES BLANC

Dr ès sciences



Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547926_0027

Etude de la réactivité de la fonction
carbonyle en milieu aqueux alcalin

TRAVAIL D'HABILITATION

présenté

à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
en vue de l'obtention de la *venia legendi*

par

PIERRE YVES BLANC

Dr ès sciences

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle

1964

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1963 à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction initiale de M. le professeur A. PERRET (décédé le 18 X 1962).

Nous remercions M. FRANCO TEPPA, Dr. ès sciences, de la contribution apportée à ces recherches.

Etude de l'évolution du méthyl-2-pentène-2-al et de l'éthyl-2-hexène-2-al en milieu aqueux alcalin à température élevée

1. — Il y a quelques années, HÄUSERMANN [1]¹⁾ a entrepris, dans notre laboratoire, une première étude du comportement des aldéhydes non saturés en α , β et ramifiés en α , en particulier du méthyl-2-pentène-2-al (I) et de l'éthyl-2-hexène-2-al (L), sous l'action de solutions aqueuses alcalines en autoclave à env. 200°.

Tableau I. *Condensation du méthyl-2-pentène-2-al en autoclave*

a) <i>Conditions expérimentales</i>			
autoclave en acier inoxydable, vol. 975 ml	NaOH 80 g (2 moles) H ₂ O 240 g 200–205°/8 h	Na ₃ PO ₄ ·12 H ₂ O 240 g (0,63 mole) H ₂ O 480 g 205–215°/8 h	NaOH 80 g (2 moles) H ₂ O 254 g mode opératoire selon [4]
méthyl-2-pentène-2-al (I)	196 g (2 moles)	196 g (2 moles)	294 g (3 moles)
b) <i>Produits de réaction</i>			
propanal (II)	—	1–2 g	—
propanol-1 (III)	12–14 g	3–4 g	
méthyl-2-pentanol-1 (IV)	4–6 g	{ 3–4 g	
méthyl-2-pentène-2-ol-1 (XII)	—		
méthyl-2-pentène-2-al (I)	—	12–16 g	
éthyl-5-hydroxyméthyl-6-triméthyl-2, 4, 6-cyclohexène-2-ol (VI)	14–16 g	28–30 g	52–54 g
diméthyl-2, 4-cyclohexène-2-one (V)	—	20–22 g	
éthyl-5-triméthyl-2, 4, 6-cyclohexène-2-one (VII)	38–44 g	—	
éthyl-3-diméthyl-2, 4-pentanolide-1,5 (XI)	18–20 g	44–46 g	
éthyl-5-triméthyl-2, 4, 6-heptène-2-olide-1, 7 (X)	6–8 g		
éthyl-5-hydroxy-3-triméthyl-2, 4, 6-heptanolide-1, 7 (IX)	6–8 g		
ac. propionique (XIV)	12–16 g	6–7 g	
méthyl-2-pentène-2-ol (XIII)	26–28 g	8–9 g	
éthyl-7-tétraméthyl-2, 4, 6, 8-nonadiène-2, 4-olide-1, 9 (VIII)	8–10 g		
produits non identifiés	—	32–34 g	185–190 g
résidus non distillables	28–32 g	30–32 g	35–50 g
pression maximale	22 atm.	24 atm.	—
pression résiduaire	5 atm.	néant	—

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 18.

Tableau II. *Condensation de*a) *Conditions expérimentales*

autoclave en acier inoxydable, vol. 975 ml	NaOH 80 g (2 moles) H ₂ O 240 g	NaOH 80 g (2 moles) H ₂ O 240 g Pd/C à 5% 2 g	Na ₃ PO ₄ , 12 H ₂ O 200 g (0,53 mole) H ₂ O 400 g
	200-210°/8 h	210-212°/8 h	208-212°/8 h
éthyl-2-hexène-2-al (L)	252 g (2 moles)	252 g (2 moles)	200 g (1,59 mole)

b) *Produits de réaction*

butanal (LI)	—	—	2- 4 g
butanol-1 (LII)	20-25 g	8-12 g	3- 5 g
éthyl-2-hexanol-1 (LIII)	6- 8 g	7- 8 g	{ 2- 4 g
éthyl-2-hexène-2-ol (LIV)	—	—	
éthyl-2-hexanal (LV)	—	—	—
éthyl-2-hexène-2-al (L)	—	—	24-26 g
triéthyl-2, 4, 6-hydroxyméthyl-6-propyl-5-cyclohexène-2-ol (LX)	15-20 g	16-18 g	16-18 g
diéthyl-2, 4-méthyl-5-cyclohexène-2-one (LVII)	—	—	18-20 g
triéthyl-2, 4, 6-propyl-5-cyclohexène-2-one (LVIII)	36-40 g	—	—
diéthyl-2, 4-propyl-3-pentanolide-1, 5 (LIX)	80-90 g	—	65-75 g
triéthyl-2, 4, 6-propyl-5-heptène-2-olide-1, 7 (LXI)	8-10 g	—	—
acide butyrique (LXV)	16-20 g	12-14 g	6- 8 g
éthyl-2-hexène-2-oïque (LXIV)	16-20 g	—	4- 6 g
diéthyl-2, 4-octène-3-oïque (LXIII)	—	—	15-17 g
triéthyl-2, 4, 6-propyl-5-heptène-2-dioïque-1, 7 (LXII)	10-15 g	—	—
heptanone-3 (LVI)	—	—	—
heptène-3 (LXVI)	—	2- 4 g	—
heptane (LXVII)	—	3- 5 g	—
produits non identifiés	—	105-115 g	5-15 g
résidus non distillables	30-40 g	30-35 g	16-20 g
pression maximale	24-25 atm.	26-27 atm.	22 atm.
pression résiduaire à température ordinaire	3-4 atm.	2-3 atm.	—
gaz résiduaire	H ₂	H ₂ /CO ₂	—

Depuis lors, plusieurs auteurs [2] [3] [4] [5] ont aussi étudié l'autocondensation de l'éthyl-2-hexène-2-al en milieu alcalin, mais dans ces conditions différentes des nôtres.

Nous avons poursuivi le travail de HÄUSERMANN [1] pendant ces dernières années. Les résultats obtenus donnent une solution à peu près complète au problème de l'évo-

l'éthyl-2-hexène-2-al en autoclave

$\text{Na}_3\text{PO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ 220 g (0,58 mole) H_2O 440 g 214–218°/8 h 100 g (0,795 mole)	$\text{Na}_3\text{PO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ 200 g (0,53 mole) H_2O 400 g Ni-RANEY 2 g 206–210°/8 h 200 g (1,59 mole)	$\text{Na}_3\text{PO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ 200 g H_2O 400 g Pd/C à 5% 2 g 210–213°/8 h 200 g (1,59 mole)	K_3PO_4 170 g (0,8 mole) H_2O 180 g 206–210°/8 h 100 g (0,795 mole)	CH_3COOH 24 g (0,4 mole) H_2O 200 g 205–280°/8 h 100 g (0,795 mole)	NaOH 80 g (2 moles) H_2O 254 g selon [4] 378 g (3 moles)
--	---	--	--	---	--

{ 2,5–3,5 g	2– 3 g	2,5–3,5 g	0,5–1 g	2– 3 g	—
	3– 5 g	3– 4 g	2– 3 g		2,5–3,5 g
{ 2–2,5 g	3– 5 g	{ 5– 7 g	{ 2– 4 g		—
—	2– 3 g		—		6– 7 g
5– 6 g	23–25 g	{ 50–60 g	6– 7 g	86–90 g	—
10–12 g	18–22 g	12–13 g	10–14 g		85–90 g
14–16 g	19–21 g	9–10 g	—		—
—	—	—	1,5–2 g		10–12 g
30–35 g	55–60 g	26–30 g	25–28 g		22–26 g
—	—	—			—
3– 4 g	8–10 g	3– 4 g	4– 5 g		20–22 g
6– 8 g	{ 16–20 g		3– 4 g		12–14 g
15–16 g		—			—
—	—	—			3– 5 g
—	—	21–23 g	—		—
—	—	—	—		—
2– 4 g	5–15 g	30–35 g	28–32 g	4– 5 g	145–155 g
7– 9 g	18–22 g	19–21 g	8–10 g	4– 5 g	40–45 g
20–21 atm.	23 atm.	34–35 atm.	18–19 atm.	24 atm.	—
—	—	3– 4 atm.	—	—	—
		CO/CO_2 HCOOH 8 g			

lution de I et L dans les conditions décrites. Les produits de réaction ont été identifiés (v. tableaux I et II), et leurs mécanismes de formation, élucidés²⁾.

²⁾ La publication de nos résultats a été considérablement retardée du fait de la maladie et du décès de M. ADRIEN PERRET († 18 X 1962).

2. – Il ressort des tableaux I et II que le pH du milieu réactionnel exerce une influence considérable sur l'évolution des aldéhydes étudiés. En présence de soude caustique, il subsiste à la fin de la réaction une pression résiduaire, due à la formation d'hydrogène. En milieu moins alcalin, on ne remarque aucune pression résiduaire, et l'on observe des réactions nouvelles.

Ainsi, en effectuant la condensation en présence de phosphate trisodique, on isole en particulier une cétone et un acide non saturés, tout à fait différents des composés obtenus sous l'action de soude caustique. La durée de l'opération, en revanche, n'a pas d'influence sensible sur la composition du mélange réactionnel. La réaction est pratiquement terminée après une durée de chauffage d'env. 3 h; en continuant la chauffe, on provoque seulement une augmentation de la production d'hydrogène, consommée en partie par la saturation des molécules présentes, et qui se manifeste par une montée de la pression, proportionnelle à la durée de réaction.

Comme le dégagement d'hydrogène est un des éléments caractéristiques de notre réaction, il devait être intéressant d'étudier l'effet d'un catalyseur d'hydrogénation sur la marche de l'opération. Le Ni de RANEY augmente la quantité de composés saturés, alors que le Pd/charbon actif produit une décarbonylation de l'aldéhyde initial, soustrayant ainsi une partie de ce dernier à la réaction de condensation. Cette décarbonylation est attestée par la présence d'un hydrocarbure correspondant et d'ac. formique parmi les produits de réaction.

En milieu acétique dilué, l'évolution des aldéhydes examinés est différente. Les aldéhydes saturés n'entrent que peu en réaction (on les récupère à raison de 86–90 %). Les aldéhydes non saturés en α , β et non ramifiés, tels que le crotonal, évoluent encore différemment. Dans le cas du crotonal [6], il se forme non seulement une quantité importante de résines, mais encore des aldéhydes hydro-aromatiques.

3. – Aux tableaux III et IV figurent les formules développées des produits de réaction isolés. L'attribution de ces structures est fondée, notamment, sur l'étude des spectres d'absorption dans l'UV. et l'IR.

La structure hexagonale carbocyclique a, en outre, été mise en évidence par aromatisation, soit en composés phénoliques, soit en polyalcoylbenzènes, transformés par oxydation en acides correspondants (identification à l'aide des esters méthyliques).

La dégradation des composés non saturés a été effectuée par ozonation.

On trouvera une description des réactions principales d'identification dans la partie expérimentale.

4. – La formation des composés s'interprète par un ensemble de réactions fondamentales, se concurrençant en partie:

a) Une des caractéristiques du milieu réactionnel consiste à être générateur d'hydrogène (attesté par la présence de H_2 à la fin de l'opération et par l'obtention de composés saturés). L'origine de l'hydrogène est due à une réaction de STAS-DUMAS [7]:

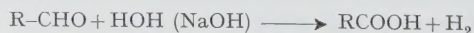
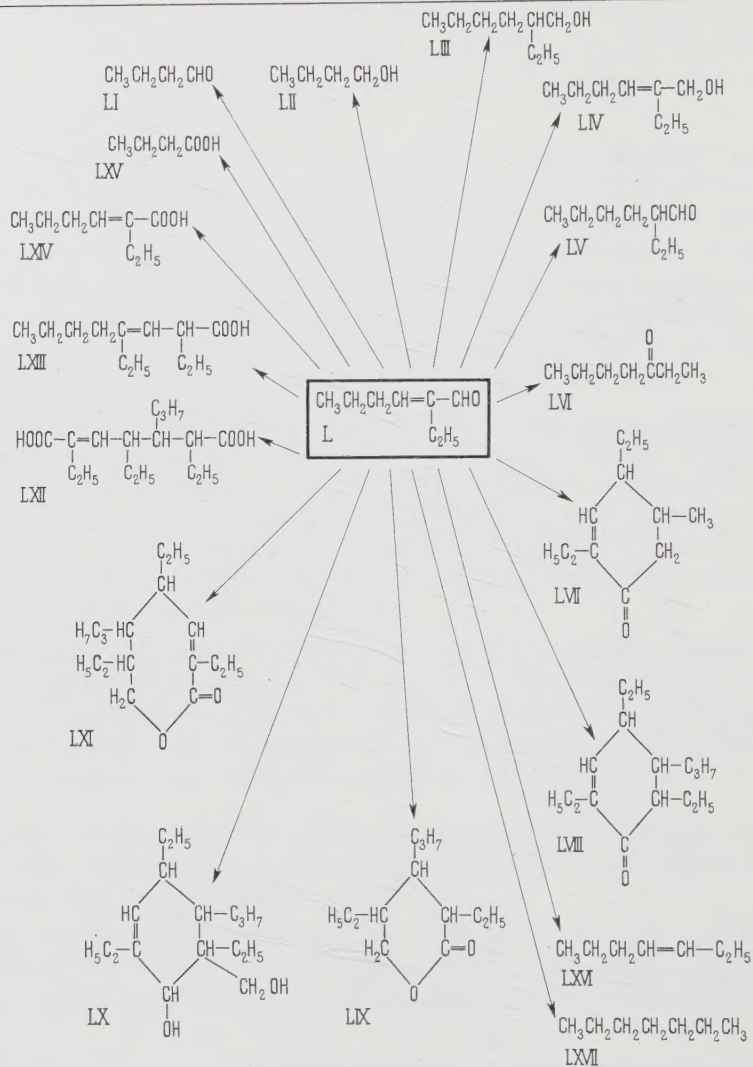


Tableau IV. Composés résultant de la condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al (L)



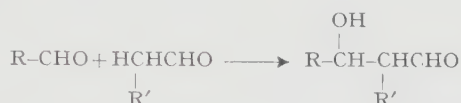
Cette réaction explique la formation d'aldéhydes, d'alcools et d'acides saturés ayant le squelette carbonique des composés carbonyles, générateurs des aldéhydes non saturés en α, β (il s'agit en particulier de la formation du propanal, du propanol et de l'ac. propionique dans le cas de I; du butanal, du butanol et de l'ac. butyrique dans le cas de L).

Cela signifie qu'aux températures mises en œuvre les réactions de crotonisation et d'aldolisation sont réversibles⁴⁾.

⁴⁾ L'hydratation de la double liaison est lente. Il en est de même de la rétrogradation de l'aldol. Le taux de participation de l'aldéhyde initial s'élève à env. 6-8%. La plus grande partie de la matière initiale conserve, au cours de la réaction, son squelette carbonique, comme l'atteste la formation des cétones VII et LVIII et des diols VI et LX.

c) Les aldéhydes peuvent subir une réaction de CANNIZZARO. Cette dernière est irréversible dans le domaine de température étudié. Sa vitesse dépend du pH du milieu. Lorsqu'on travaille en milieu très alcalin (soude caustique diluée), il ne subsiste aucun produit aldéhydique dans le mélange réactionnel. En revanche, quand on opère en présence de phosphate trisodique, beaucoup moins alcalin et dont l'effet tampon supprime pratiquement toute variation de pH au cours de la réaction, on peut isoler, à la fin de l'opération, de l'aldéhyde initial, ainsi que l'aldéhyde provenant de la rétrogradation de l'aldol correspondant⁵⁾.

d) Comme nous le verrons plus loin, l'allongement de chaîne par aldolisation intervient dans la formation des composés VIII et LXIII:

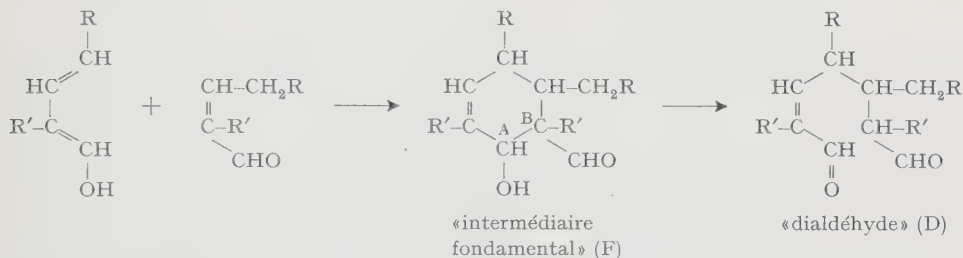


e) La formation de composés carbocycliques est d'un grand intérêt; elle repose vraisemblablement sur le mécanisme suivant:

1° Isomérisation de l'aldéhyde initial en diénol⁶⁾



2° Réaction de DIELS-ALDER entre le diénol comme diène et l'aldéhyde initial comme philodène:



Un mécanisme semblable intervient dans la condensation cyclique du crotonal [6].

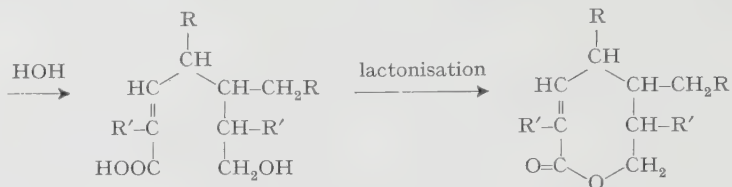
L'«intermédiaire fondamental» (F) conduit à une interprétation facile de la formation de tous les produits carboxyliques rencontrés. Il importe de remarquer que la liaison entre A et B est au fond une liaison aldolique, pouvant régénérer, par rétrogradation, une fonction aldéhydique libre: il se formera un «dialdéhyde» à chaîne ouverte.

Le «dialdéhyde» (D) conduit, par une réaction de CANNIZZARO ou de STAS-DUMAS, au diacide correspondant (LXII).

⁵⁾ Lorsqu'on ouvre l'autoclave après la condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al sous l'action de Na_3PO_4 , l'odeur de butanal est nettement perceptible.

⁶⁾ L'énolisation du méthyl-2-pentène-2-al et de l'éthyl-2-hexène-2-al est très probable, puisqu'il existe des dérivés de la forme énolique [10].

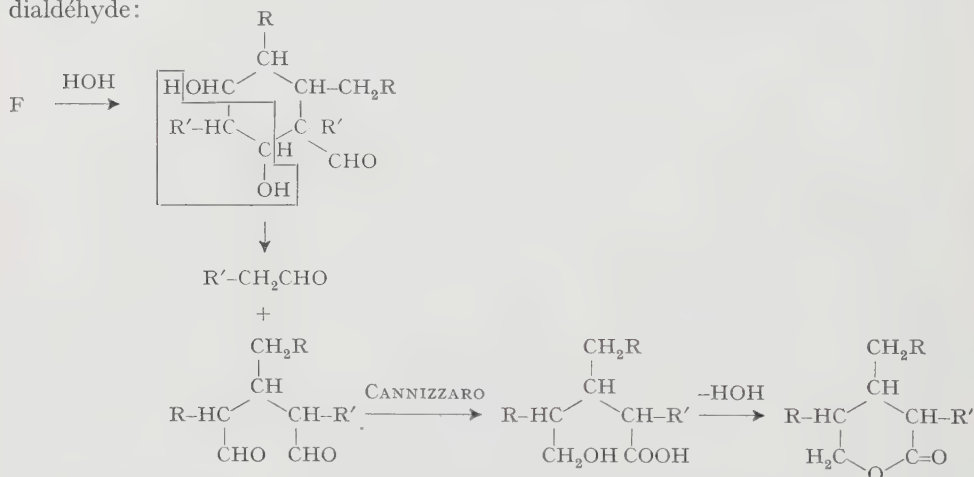
Les lactones X et LXI résultent d'une réaction de CANNIZZARO interne du «dialdéhyde» (D):



Par réaction de CANNIZZARO la fonction aldéhyde de l'«intermédiaire fondamental» (F) est transformée en fonction $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{COOH}$ respectivement:

- si elle est transformée en $-\text{CH}_2\text{OH}$, il en résulte un diol (composés VI et LX);
- si elle est transformée en $-\text{COOH}$, ce groupe subira une décarboxylation qui sera très facile si la fonction alcool secondaire voisine est déshydrogénée en cétone, ce qui conduit aux composés VII et LVIII.

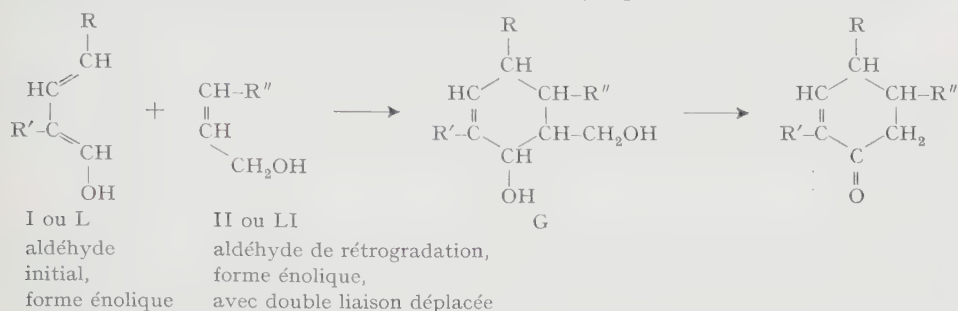
Comme l'aldéhyde non saturé initial, l'«intermédiaire fondamental» subit aussi partiellement une hydratation de la double liaison, suivie d'une double rétrogradation avec rupture double du cycle et libération d'un aldéhyde saturé non ramifié et d'un dialdéhyde:



Par réaction de CANNIZZARO intramoléculaire suivie d'une lactonisation, le dialdéhyde engendré est transformé en XI et LIX.

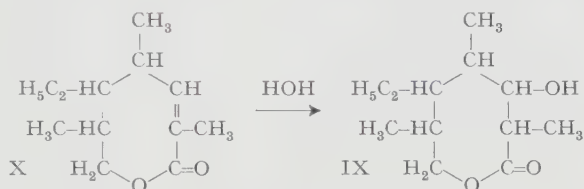
En effectuant la condensation en présence de phosphate trisodique, on observe l'apparition d'une cétone nouvelle (resp. V et LVII). Là aussi, seule une réaction du type de DIELS-ALDER, faisant intervenir les formes énoliques des aldéhydes présents dans le milieu réactionnel, permet de donner une explication satisfaisante de la genèse de cette cétone. Alors que l'aldéhyde saturé (resp. II et LI) qui se forme par rétrogradation de l'aldéhyde initial non saturé (resp. I et L) subit rapidement la réaction de CANNIZZARO en présence de NaOH, il subsiste plus longtemps dans le milieu, moins alcalin, de phosphate trisodique. L'aldéhyde saturé (resp. II et LI) peut alors réagir à son tour, sous sa forme énolique (avec double liaison déplacée), comme philodiène vis-à-vis de la forme diénique de l'aldéhyde initial non saturé, en engendrant le diol G [en milieu fortement alcalin (NaOH dil.) seule semble se produire

la dimérisation de l'aldéhyde non saturé initial, par une réaction de DIELS-ALDER conduisant à l'«intermédiaire fondamental» selon e) 2°]:



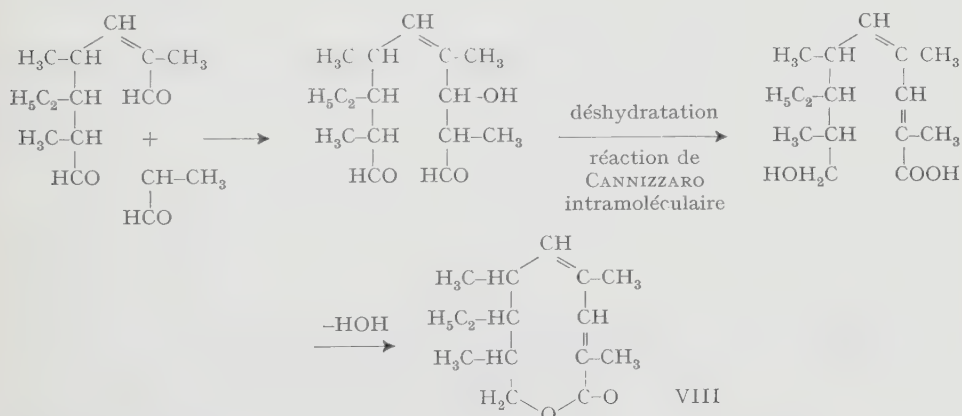
Le diol G n'a pas été isolé dans le mélange réactionnel. Il doit être peu stable dans nos conditions expérimentales, et subirait facilement une déshydroxyméthylation⁷⁾ conduisant à une cyclohexénone.

f) Dans le cas du méthyl-2-pentène-2-al, nous avons isolé, en outre, deux lactones: VIII et IX. L'hydroxylactone IX résulte d'une hydratation de la double liaison du composé X:



La formation de la lactone VIII s'explique par le mécanisme suivant:

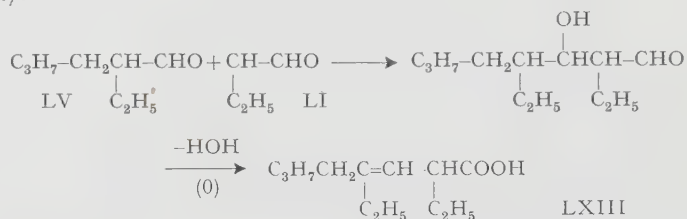
- rallongement de la chaîne du dialdéhyde résultant de la rétrogradation de l'«intermédiaire fondamental» (F), par aldolisation avec le propanol;
- lactonisation.



⁷⁾ La déshydroxyméthylation des diols est un fait bien connu. Elle s'opère en milieu acide ou alcalin, ou par pyrolyse. En chauffant par exemple le butanediol-1,3 en autoclave pendant 3 h à 180–200°, en présence de NaOH à 10%, nous avons obtenu la butanone-2 avec un rendement de 68%.

Dans le cas de l'éthyl-2-hexène-2-al les lactones correspondant à IX et X n'ont pas été obtenues. Leur séparation est rendue difficile par leur faible volatilité et la labilité, aux températures élevées, des fonctions OH présentes.

g) L'acide LXIII, trouvé parmi les produits de condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al sous l'action de phosphate trisodique, résulte de la formation de l'aldol entre éthyl-2-hexanal et butanal; cet aldol est ensuite déshydraté, puis la fonction aldéhydique du crotonal substitué formé est transformée en fonction acide (CANNIZZARO, STAS-DUMAS):



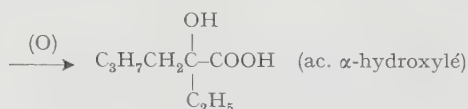
Quand à l'éthyl-2-hexanal, trouvé dans les produits de réaction, il résulte de l'hydrogénation de l'aldéhyde initial L.

h) Lorsqu'on effectue la condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al selon PUMMERER & SMIDT [4], on isole, parmi les produits de réaction, une petite quantité d'heptanone-3 (LVI). Celle-ci se forme vraisemblablement selon le mécanisme suivant:

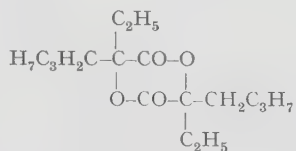
- hydratation de la double liaison de l'éthyl-2-hexène-2-al:



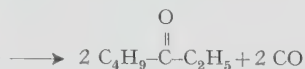
- transformation de la fonction aldéhydique en fonction carboxyle par une réaction de CANNIZZARO ou de STAS-DUMAS:



- formation du lactide avec élimination d'eau:

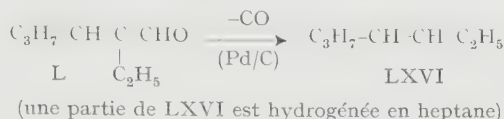


- décomposition du lactide sous l'effet de la chaleur avec dégagement de CO:



Ce mécanisme a été découvert par BLAISE [11] dans le cas des acides α -hydroxylés non ramifiés en α . Nous citons ici, sauf erreur, le premier exemple d'un acide α -hydroxylé et ramifié en α , obéissant au même mécanisme.

i) La décarbonylation de l'aldéhyde initial sous l'action de Pd/charbon actif se produit aussi bien en présence de NaOH qu'en présence de phosphate trisodique⁸⁾:



Partie expérimentale⁹⁾

Mode opératoire général: Les conditions expérimentales appliquées pour la condensation sont indiquées aux tableaux I et II. Pour séparer les mélanges réactionnels, on a d'abord extrait à l'éther les constituants neutres, on a acidifié ensuite par l'ac. sulfurique dilué, et l'on a extrait à l'éther les composés acides et les lactones. Les corps neutres et les acides ont été distillés séparément et rectifiés plusieurs fois sur une colonne efficace (colonne ABEGG, colonne WIDMER).

I. Condensation du méthyl-2-pentène-2-al¹⁰⁾ sous l'action de soude caustique diluée. - *Propanol-1* (II). Eb. 96–97°/735 Torr. Caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate, F. 74–75°. Litt. ¹²⁾ F. 74–75°.

Méthyl-2-pentanol-1 (IV). Eb. 145–147°/735 Torr. Caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate, F. 50–51°. Litt. ¹³⁾ F. 50,5°.

Ethyl-5-triméthyl-2,4,6-cyclohexène-2-one (VII). Eb. 95,5°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,9198$, $n_D^{21} = 1,4730$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,27) Calc. C 79,46 H 10,91% Tr. C 79,45 H 11,03%

Spectre UV.¹¹⁾: max. à 230,5 mμ ($\epsilon = 3,84$) et 331 mμ ($\epsilon = 1,30$) (CO conjugué). Spectre IR.: 1705 cm⁻¹ (CO non conjugué), 1677 cm⁻¹ (CO conjugué avec Δ).

Ethyl-5-triméthyl-2,4,6-cyclohexène-2-ol par réduction de VII par le Na et l'éthanol. Eb. 100,5–101,5°/10 Torr, $d_4^{23} = 0,9158$, $n_D^{20} = 1,4705$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168,28) Calc. C 78,51 H 11,98% Tr. C 78,59 H 12,02%

Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit au PM. 166.

VII est déshydrogéné par le soufre en phénol correspondant, dont la structure aromatique est mise en évidence par le spectre UV.

Ethyl-5-hydroxyméthyl-6-triméthyl-2,4,6-cyclohexène-2-ol (VI). Eb. 112–114°/0,2–0,3 Torr, F. 88–88,5°/ligroïne¹²⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198,31) Calc. C 72,68 H 11,18% Tr. C 72,73 H 11,27%

Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit au PM. 196. L'acétylation de VI par l'acétate d'isopropényle donne le diacétate correspondant. Eb. 144–146°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,9987$, $n_D^{22} = 1,4720$.

Bis-(*p*-nitrophényl-uréthane): F. 215,5°/éthanol.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4$ (526,56) Calc. N 10,64% Tr. N 10,60%

VI est réduit par LiAlH_4 en éthyl-6-triméthyl-1,3,5-cyclohexadiène-1,3. Eb. 76–77°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9170$, $n_D^{21} = 1,4740$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150,27) Calc. C 87,92 H 12,08% Tr. C 87,83 H 12,01%

⁸⁾ A titre de comparaison, nous avons chauffé à reflux, pendant 5 h, de l'éthyl-2-hexène-2-al en présence de 2% Pd/C (qualité BAKER à 5%). Nous avons obtenu 15–20% d'heptène et une quantité correspondante de CO.

⁹⁾ Les F. sont corrigés. Les rendements sont indiqués aux tableaux I et II.

¹⁰⁾ Le méthyl-2-pentène-2-al a été préparé à partir du propanal selon HÄUSERMANN [1].

¹¹⁾ Solvant: heptane.

¹²⁾ Lorsqu'on effectue la condensation de I selon [4], on obtient un diol saturé en C_{12} , vraisemblablement un isomère de VI, avec un rdt. de 10%. F. 119–120°/ligroïne.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198,31) Calc. C 72,68 H 11,18% Tr. C 72,86 H 11,14%

On déshydrogène le diène par le soufre¹³), on oxyde par l'ac. nitrique conc. (par chauffage, en tube scellé, pendant 16 h à 140°), et l'on estérifie finalement par le diazométhane en ester tétraméthylque du tétracarboxy-1,2,3,5-benzène. F. 115,5–116,5°/CH₃OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Acide propionique (XIV). Eb. 64–66°/40 Torr. Identifié comme anilide, F. 105°. Litt. [14], F. 105°.

Méthyl-2-pentène-2-oïque (XIII). Eb. 105–110°/10 Torr, F. 16–19°. Litt. [15], Eb. 106,5°/10 Torr (forme «trans»).

Indice de brome: 137 (calc. 138). PM., déterminé par titrage: 113 (calc. 114).

*Ethyl-3-diméthyl-2,4-pentanohé-1,5 (XI)*¹⁴). Eb. 118–119°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9913$, $n_D^{21} = 1,4611$. C₉H₁₆O₂ (156,23) Calc. C 69,19 H 10,32% Tr. C 69,42 H 10,33%

Par saponification, on trouve le PM. 158.

Ethyl-2,4,6-heptène-2-olide-1,7 (X). Eb. 145–148°/10 Torr, $d_4^{22,5} = 0,9986$, $n_D^{21,5} = 1,4849$. C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Calc. C 73,43 H 10,27% Tr. C 73,28 H 10,20%

PM., déterminé par saponification: 200.

Ethyl-5-hydroxy-3-triméthyl-2,4,6-heptanolide-1,7 (IX). Eb. 180–186°/10 Torr, $d_4^{22} = 1,0271$, $n_D^{22} = 1,4927$.

C₁₂H₂₂O₃ (214,31) Calc. C 67,25 H 10,35% Tr. C 67,38 H 10,36%

Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit au PM. 218. Par saponification, on trouve le PM. 211.

Ethyl-7-tétraméthyl-2,4,6,8-nonadiène-2,4-olide-1,9 (VIII). Eb. 169–169,5°/10 Torr, $d_4^{22} = 1,0140$, $n_D^{22} = 1,4962$.

C₁₈H₂₄O₂ (236,36) Calc. C 76,22 H 10,23% Tr. C 76,19 H 10,07%

PM., déterminé par saponification: 232.

II. Condensation du méthyl-2-pentène-2-al¹⁰) sous l'action de phosphate trisodique. - *Diméthyl-2,4-cyclohexène-2-one (V)*. Eb. 80,5°/11 Torr, $d_4^{20,5} = 0,9167$, $n_D^{20,5} = 1,4760$.

C₈H₁₂O (124,18) Calc. C 77,37 H 9,74% Tr. C 77,26 H 9,88%

Spectre UV.¹¹): max. à 229 mμ ($\epsilon = 4,11$) et 323 mμ ($\epsilon = 1,60$) (CO conjugué avec Δ).

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 152°/éthanol à 90%.

C₁₄H₁₆O₄N₄ (304,31) Calc. N 18,41% Tr. N 18,28%

Semicarbazone: On secoue, pendant 24 h, 1 g de V, 2 g d'acétate de sodium, 2 g de réactif et 8 ml H₂O, et on laisse reposer pendant 10 semaines à 0°. F. 230–231° (déc.)/éthanol à 50%.

III. Condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al sous l'action de soude caustique diluée¹⁵). - *Butanol-1 (LII)*. Eb. 69–71°/100 Torr. Caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate, F. 64° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Ethyl-2-hexanol-1 (LIII). Eb. 80–81°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,8336$. Litt. [16], Eb. 84°/15 Torr. Caractérisé par son nitro-3-phthalate, F. 110–111° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Ethyl-2-hexène-2-ol-1 (LIV). Eb. 79–80°/10 Torr, contient une quantité plus ou moins élevée d'alcool saturé LIII. Dosage de LIV soit par hydrogénation catalytique¹⁶), soit par bromation.

¹³) Pour vérifier la structure aromatique de l'hydrocarbure, on nitre 0,5 g de substance, on réduit par l'étain et HCl, et l'on diazote à l'aide d'une solution de NaNO₂ à 25% en milieu acide. Quelques gouttes de la solution donnent une coloration intense, due à la formation d'un colorant azoïque, avec une solution alcaline de β-naphtol à 1%.

¹⁴) On élimine les impuretés cétoniques et alcooliques en chauffant à reflux la lactone brute avec de la soude caustique à 10%. Ensuite on extrait à l'éther, on acidifie par H₂SO₄ dil., on extrait XI à l'éther, on distille et l'on rectifie finalement sur une colonne ABEGG.

¹⁵) L'éthyl-2-hexène-2-al a été préparé à partir du butanal selon [1].

¹⁶) L'hydrogénation catalytique a été effectuée dans l'ac. acétique et avec le Pd/C à 5%, à température et pression ordinaires. Dans ces conditions, il y a rapidement saturation des doubles liaisons, alors que la fonction carbonyle reste pratiquement intacte [10].

Un échantillon pur de LIV a été obtenu par réduction de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'isopropylate d'aluminium selon MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY [17]. Eb. 82°/13 Torr, $d_4^{18} = 0,8506$, $n_D^{20} = 1,4493$.

$C_8H_{16}O$ (128,22) Calc. C 74,94 H 12,58% Tr. C 74,83 H 12,57%

Triéthyl-2,4,6-propyl-5-cyclohexène-2-one (LVIII)¹⁷. Eb. 134,3–134,6°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,9045$, $n_D^{22} = 1,4749$.

$C_{15}H_{26}O$ (222,37) Calc. C 81,02 H 11,79% Tr. C 80,94 H 11,87%

Spectre UV.¹⁴): max. à 234 m μ ($\epsilon = 3,82$) et 335 m μ ($\epsilon = 1,50$) (CO conjugué). Un max. de faible intensité à 283 m μ est dû à des traces de la cétone saturée correspondante (saturation partielle de LVIII par l'hydrogène formé au cours de l'opération) n'ayant pas été éliminées par distillation. Spectre IR.: 1700 cm⁻¹ (CO non conjugué), 1675 cm⁻¹ (CO conjugué avec Δ).

LVIII ne donne ni semicarbazone, ni dinitro-2,4-phénylhydrazone.

Réduction de LVIII en triéthyl-2,4,6-propyl-5-cyclohexanone¹⁸) par H₂ et le Ni/RANEY dans le méthanol. Eb. 137,5–138,5°/10 Torr, $d_4^{19} = 0,8961$, $n_D^{20} = 1,4665$.

$C_{15}H_{28}O$ (224,39) Calc. C 80,31 H 12,58% Tr. C 80,21 H 12,66%

Spectre UV.¹⁴): max. à 284 m μ ($\epsilon = 1,40$) (CO non conjugué). Spectre IR.: 1700 cm⁻¹, pas de bande à 1675 cm⁻¹.

Réduction de LVIII par Na et l'éthanol en triéthyl-2,4,6-propyl-5-cyclohexène-2-ol. Eb. 141,5–142,5°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,9008$, $n_D^{21} = 1,4718$.

$C_{15}H_{28}O$ (224,39) Calc. C 80,31 H 12,58% Tr. C 80,40 H 12,52%

Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit au PM. 228.

Triéthyl-1,3,5-propyl-6-cyclohexadiène-1,3. A une solution de 23 g de LVIII dans 100 ml d'éther isopropylique, on ajoute 5 g de LiAlH₄ dans 150 ml d'éther isopropylique, en l'espace de 2 h. On maintient d'abord la température à env. 65–70°; ensuite on chauffe à reflux pendant 48 h, on ajoute 200 ml d'ac. sulfurique à 10%, on extrait à l'éther et l'on distille finalement sous pression réduite. Eb. 114–115°/10 Torr, $d_4^{19} = 0,8525$, $n_D^{19} = 1,4855$. Rdt. brut 18 g (85%).

Spectre UV.¹⁴): max. à 265 m μ (2 Δ conjuguées dans un cycle hexagonal).

Le diène brut est déshydrogéné par le soufre, oxydé par l'ac. nitrique conc. et finalement transformé en ester tétraméthylique du tétracarboxy-1,2,3,5-benzène [10], F. 115–116°/CH₃OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Le triéthyl-2,4,6-propyl-5-phénol est obtenu par chauffage à reflux, pendant 2 h, de 10 g de LVIII avec 4 g de Pd/C à 5%. Eb. 143–144°/15 Torr, $d_4^{22} = 0,9358$, $n_D^{22} = 1,5142$. Rdt. 6,2 g (52%).

Phényluréthane: F. 122,5–123°/hexane. Litt. [2], F. 122–122,5°.

L'ozonation de LVIII conduit à l'ac. diéthyl-2,4-propyl-3-glutarique (rdt. 18%). Eb. 154–159°/0,3 Torr (déc. partielle), F. 148,5–149°/C₂H₅OH à 50%. Litt. [1], F. 149–150°.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230,31) Calc. C 62,60 H 9,63% Tr. C 62,48 H 9,61%

Ester diméthylique (préparé par le diazométhane): Eb. 135–136°/10 Torr.

Triéthyl-2,4,6-hydroxyméthyl-6-propyl-5-cyclohexène-2-ol (LX)¹⁹). Eb. 125–126°/0,2 Torr, $d_4^{21} = 0,9727$, $n_D^{20} = 1,4941$.

$C_{16}H_{30}O_2$ (254,42) Calc. C 75,54 H 11,89% Tr. C 75,49 H 11,99%

¹⁷) On élimine les impuretés de nature alcoolique par chauffage de la cétone brute pendant 6 h à 125–130° avec de l'anhydride phthalique, en présence d'ac. *p*-toluènesulfonique. On refroidit, on ajoute de l'éther, et l'on alcalinise avec de la soude caustique dil. La couche éthérée est ensuite lavée avec de l'eau, séchée et finalement distillée.

¹⁸) Selon ROBERTSON [14], il existe des cétones dans lesquelles une substitution au voisinage du carbonyle abaisse considérablement l'aptitude réactionnelle de celui-ci. En revanche, la réaction qui persiste toujours est la réduction avec le sodium et l'alcool, conduisant à l'alcool secondaire correspondant.

¹⁹) Le produit brut possède un max. d'absorption dans l'UV. à 285 m μ , provenant d'une impureté cétonique. Purification: on traite le mélange par H₂ et Ni de RANEY en autoclave à 45–50°/25 atm., on filtre, distille sous pression réduite et rectifie sur une colonne WIDMER.

Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit à un PM. 246. Indice de brome: 61 (calc. 63). Diacétate, par acétylation de LX selon SPÄTH [19]: Eb. 108–109°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,9961$, $n_D^{21} = 1,4765$.

$C_{20}H_{34}O_6$ (338,49) Calc. C 70,97 H 10,12% Tr. C 70,68 H 10,04%

Déshydratation de LX en triéthyl-1,3,5-propyl-6-cyclohexadiène-1,3. A cet effet on chauffe à reflux, pendant 36 h, 17 g de LX et 5 g de $LiAlH_4$ dans 150 ml d'éther isopropylique, on ajoute 200 ml d'ac. sulfurique à 10% et l'on distille. Eb. 113–116°/10 Torr, $d_4^{23} = 0,8501$, $n_D^{22} = 1,4808$. Rdt. 3,7 g (27%)²⁰⁾.

$C_{15}H_{26}$ (206,37) Calc. C 87,30 H 12,70% Tr. C 87,34 H 12,62%

La déshydrogénation par le sélénium, suivie d'oxydation par l'ac. nitrique et d'estérification par le diazométhane, conduit à l'ester tétraméthylque du tétracarboxy-1,2,3,5-benzène, F. 115–116°. Litt. [20], F. 115,6–116,4°.

Acide butyrique (LXV). Eb. 61–63°/10 Torr. Caractérisé par son anilide, F. 94,5–95° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Ethyl-2-hexène-2-oïque (LXIV). Isolé sous forme de son ester butylique, obtenu par chauffage à reflux de LXIV brut avec un excès de butanol et d'ac. sulfurique comme catalyseur, et élimination de l'eau par entraînement azéotropique. Eb. 105–106°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,8811$, $n_D^{19} = 1,4350$.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230,31) Calc. C 62,58 H 9,63% Tr. C 62,62 H 9,69%

Indice de brome: 72 (calc. 69,5). PM., déterminé par saponification: 232.

Diéthyl-2,4-propyl-3-pentanolide-1,5 (LIX). Eb. 99–101°/0,2 Torr, $d_4^{19} = 0,9601$, $n_D^{19} = 1,4642$. Litt. [1], Eb. 147–149°/11 Torr, $d_4^{20} = 0,9601$.

$C_{12}H_{22}O_2$ (198,31) Calc. C 72,70 H 11,17% Tr. C 72,82 H 11,24%

Spectre IR.: bande caractéristique à 1732 cm^{-1} (δ -lactone). PM., déterminé par saponification: 199.

L'oxydation par $KMnO_4$ conduit au diéthyl-2,4-propyl-3-pentane-dioïque, caractérisé sous forme de son ester diméthylque. Eb. 135–136°/10 Torr, $d_4^{19} = 0,9762$, $n_D^{19} = 1,4560$.

$C_{14}H_{26}O_4$ (258,36) Calc. C 65,08 H 10,14% Tr. C 65,21 H 10,07%

PM., déterminé par saponification: 259.

Triéthyl-2,4,6-propyl-5-heptène-2-dioïque-1,7 (LXII). Isolé sous forme de son ester diméthylque dans les résidus de distillation des corps acides. Eb. 113–115°/0,2 Torr, Eb. 163–164°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9618$, $n_D^{21} = 1,4578$.

$C_{18}H_{32}O_4$ (312,45) Calc. C 69,20 H 10,32% Tr. C 69,36 H 10,21%

Par saponification, on trouve un PM. 316. Indice de brome: 56 (calc. 51).

Triéthyl-2,4,6-propyl-5-heptène-2-olide-1,7 (LXI). Eb. 200–202°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9803$, $n_D^{22} = 1,4850$.

$C_{16}H_{28}O_2$ (252,40) Calc. C 76,14 H 11,18% Tr. C 76,23 H 11,02%

Indice de brome: 65 (calc. 63,5). PM., déterminé par saponification: 252.

IV. Condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al sous l'action de phosphate trisodique¹⁵⁾. - Diéthyl-2,4-méthyl-5-cyclohexène-2-one (LVII). On purifie le produit brut par chauffage avec de la soude caustique à 10%, on extrait à l'éther et l'on rectifie finalement sur une colonne ABEGG. Eb. 114°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,8984$, $n_D^{22} = 1,4759$.

$C_{11}H_{18}O$ (166,27) Calc. C 79,46 H 10,91% Tr. C 79,40 H 10,97%

Spectre UV.¹⁴⁾: max. à 229,5 $m\mu$ ($\epsilon = 4,16$) et 324 $m\mu$ ($\epsilon = 1,70$) (CO conjugué). Par hydrogénation catalytique¹⁶⁾ on trouve un PM. 162. Indice de brome: 98 (calc. 96).

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 106°.

$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346,21) Calc. N 16,18% Tr. 16,14%

²⁰⁾ Composé identique à celui qui est obtenu par l'action de $LiAlH_4$ sur LVIII. En outre, on isole un second produit, probablement intermédiaire, formé par mono-déshydratation de LX. Eb. 135–138°/10 Torr, 89–91°/0,05 Torr, $d_4^{21} = 0,9169$, $d_4^{21} = 1,4810$. Rdt 5,6 g (35%).

$C_{16}H_{28}O$ (236,40) Calc. C 81,28 H 11,9% Tr. C 81,05 H 12,1%.

Spectre UV.²¹⁾: max. à 389 m μ , min. à 315 m μ (conforme à la structure donnée [21]).

Acétoxy-2-diéthyl-3,5-méthyl-6-cyclohexadiène-1,3 par acétylation de LVII. On chauffe à ébullition 15 g de LVII, 20 g d'acétate d'isopropyle et 0,4 g d'ac. *p*-toluènesulfonique, et l'on élimine l'acétone formée par distillation. Ensuite on sépare par distillation et l'on rectifie sur une colonne WIDMER. Eb. 72°/0,2 Torr, $d_4^{22} = 0,9335$, $n_D^{22} = 1,4748$.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,30) Calc. C 74,96 H 9,68% Tr. C 74,81 H 9,61%

Produit d'addition avec l'anhydride maléique: F. 134–135°/ligroïne.

Carboxy-4-méthyl-3-hexanal par ozonation de LVII: Eb. 95–110°/0,08–0,1 Torr, $d_4^{21} = 1,058$, $n_D^{21} = 1,447^{22)}$. Donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING.

Semicarbazone: F. 184–185°/éthanol à 15%.

$C_9H_{17}O_3N_3$ (215,26) Calc. C 50,22 H 7,96 N 19,52% Tr. C 50,39 H 7,83 N 19,36%

Spectre UV.²¹⁾: max. à 227,5 m μ (conforme à la structure donnée [22]).

Diéthyl-3,5-méthyl-6-cyclohexadiène-1,3 par action du $LiAlH_4$ sur LVII. Eb. 173–175°/718 Torr, $d_4^{22} = 0,8339^{23)}$, $n_D^{21,5} = 1,4752$.

$C_{11}H_{18}$ (150,27) Calc. C 87,93 H 12,08% Tr. C 87,85 H 12,01%

On déshydrogène le diène par chauffage, en tube scellé, pendant 26 h à 300–320°, avec le Pd/C à 5%. Ensuite on distille, on recueille la fraction Eb. 75–80°/15 Torr, et l'on oxyde par $KMnO_4$ en tricarboxy-1,2,4-benzène, identifié à l'aide de son ester triméthylque, F. –14 à –13°. Litt. [24], F. –13,5 à –13°.

Diéthyl-2,4-octène-3-oïque (LXIII). Elimination des impuretés lactoniques: on ajoute une solution saturée de $NaHCO_3$, on agite pendant 24 h, on extrait à l'éther, et finalement on acidifie par H_2SO_4 dil. LXIII est extrait à l'éther, séché et distillé sur une colonne VIGREUX. Eb. 148–149°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,9122$, $n_D^{22} = 1,4560$.

$C_{12}H_{22}O_2$ (198,31) Calc. C 72,70 H 11,17% Tr. C 72,60 H 11,05%

Indice de brome: 86 (calc. 81). PM., déterminé par titrage: 197, et par hydrogénation catalytique¹⁶⁾: 204.

Ester méthylique (par le diazométhane): Eb. 110–112°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,8835$, $n_D^{19} = 1,4452$.

$C_{13}H_{24}O_2$ (212,34) Calc. C 73,53 H 11,39% Tr. C 73,57 H 11,31%

L'ozonation de LVII conduit à l'ac. butyrique, caractérisé comme anilide, et à l'heptanone-3, identifiée, notamment, à l'aide de sa semicarbazone, F. 104–105° (pas de dépression du F. du avec un échantillon authentique).

Remarque: En effectuant la condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al selon [4], on isole, notamment, une cétone saturée en C_7 , identifiée à l'heptanone-3 (LVI). Eb. 145–147°/732 Torr, $d_4^{21} = 0,818$, $n_D^{21} = 1,4085$.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 80–81°/éthanol dil. (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

RÉSUMÉ

L'ensemble de nos résultats donne une image à peu près complète de l'action de solutions aqueuses alcalines à env. 200° sur le méthyl-2-pentène-2-al et l'éthyl-2-hexène-2-al, qui grâce à la ramification de leur squelette carbonique en α , résistent à la résinification. Il met clairement en évidence le rôle important de l'alcalinité dans leur évolution et la différence fondamentale de leur comportement par rapport à

²¹⁾ Solvant: éthanol.

²²⁾ Dans les queues de distillation, on isole de l'ac. éthyl-2-méthyl-3-glutarique.

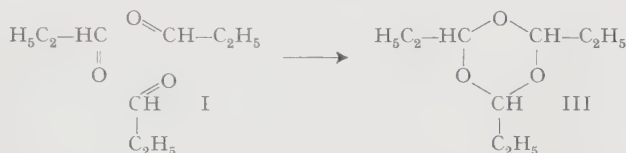
²³⁾ La densité mesurée correspond à celle d'un cyclohexadiène polysubstitué. La densité d'un cyclohexénol se situe vers 0,9 [23].

HÄUSERMANN [1] a ainsi préparé, à partir du propanal, le méthyl-2-pentène-2-al avec un rendement de 68–73%, et à partir du butanal l'éthyl-2-hexène-2-al (rdt 84–88%). Ce mémoire a pour objet l'étude de quelques composés secondaires dont la formation accompagne celle de ces deux aldéhydes non saturés en α, β .

La condensation resp. du propanal et du butanal a été effectuée selon HÄUSERMANN [1]. On introduit l'aldéhyde rapidement dans une solution 1N de soude caustique à 80°, on refroidit le mélange réactionnel, on sépare la couche organique et on l'ajoute à l'extrait à l'éther de la solution alcaline. Finalement, on distille et l'on rectifie sur une colonne efficace. Pour isoler les acides et les lactones, on acidifie la couche aqueuse par l'acide sulfurique, on extrait à l'éther, et l'on sépare le mélange par distillation.

a) *Condensation du propanal (I)*. Dans les résidus de distillation du méthyl-2-pentène-2-al (II), qui s'élèvent à env. 13–16% par rapport à l'aldéhyde initial, nous avons isolé les quatre composés III, IV, V et VI (v. tableau I).

Le triéthyl-2,4,6-trioxanne (III), homologue du trioxyméthylène et du paraldéhyde, résulte d'une trimérisation cyclique du propanal:



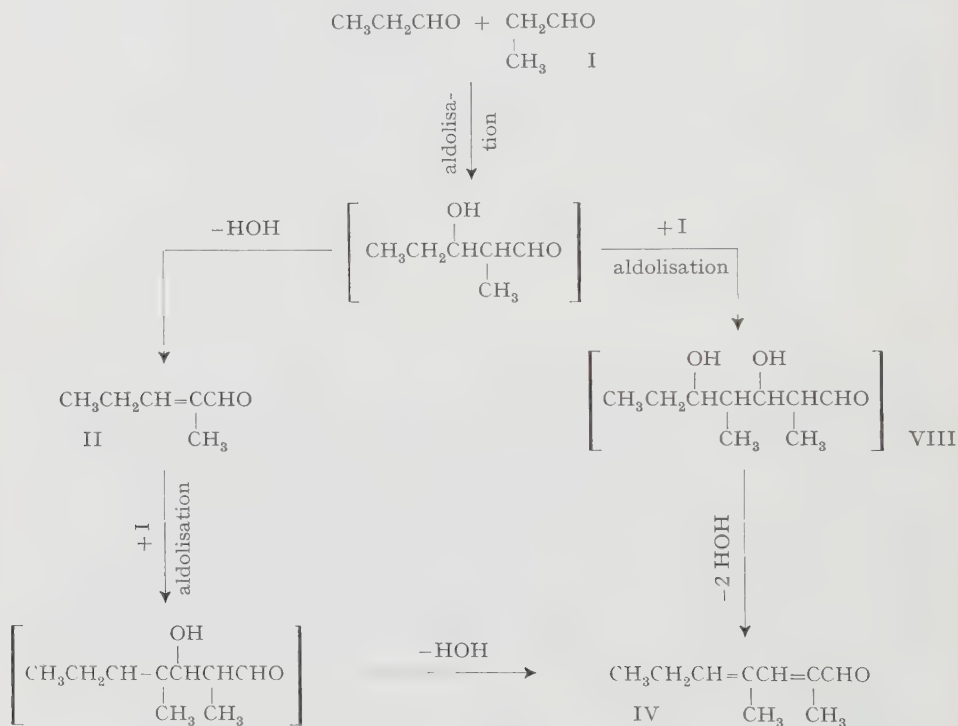
III se dépolymérise facilement sous l'action d'acide sulfurique dilué. Fraîchement distillé, il ne présente, conformément à sa structure, aucun maximum d'absorption dans l'UV. Cela est également le cas pour le paraldéhyde (v. tableau II). Au repos les deux trimères subissent toutefois une lente dépolymérisation, qui se manifeste après quelques jours par l'apparition de deux maximums d'absorption caractéristiques dans l'UV. Le premier maximum, vers 275–280 $m\mu$, doit être attribué à la fonction carbonyle de l'aldéhyde monomère; le second, qui se situe entre 210 et 230 $m\mu$ (v. tableau II), révèle la présence d'un aldéhyde non saturé en α, β . Ce dernier doit son origine à l'aldéhyde monomère, qui, sous l'action de l'alcalinité du verre, a subi partiellement une aldolisation, suivie de déshydratation.

Tableau I. Composés résultant de la condensation du propanal en milieu alcalin à env. 80°

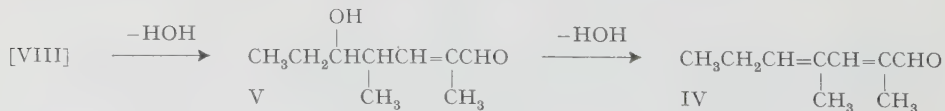
$ \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{II} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2-\text{HC} \quad \text{O} \quad \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{III} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \quad \text{CH}-\text{C}-\text{CHO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{IV} \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{V} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{VI} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \text{VII} \end{array} $

Le diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV) est caractérisé, d'une part, par la présence de deux doubles liaisons, mises en évidence par l'indice de brome et l'hydrogénation catalytique, et, d'autre part, par une fonction carbonyle formant des dérivés caractéristiques (semi-carbazone et dinitro-2,4-phénylhydrazone). Un maximum d'absorption à $274 \text{ m}\mu$ (v. tableau II) signifie que les deux doubles liaisons sont conjuguées à la fois entre elles et avec la fonction aldéhydique [2]. L'éthyl-2-hexadiène-2,4-al, préparé à titre de comparaison, possède les mêmes caractéristiques spectrales (v. tableau II).

Le diénal IV résulte d'une condensation linéaire de trois molécules de propanal. Les deux mécanismes de formation proposés ci-dessous sont probablement réalisés simultanément dans le milieu réactionnel:



La déshydratation du composé intermédiaire VIII se fait vraisemblablement en deux phases. La perte d'une première molécule d'eau, mettant à contribution l'hydroxyle voisin de la fonction carbonyle, conduira au diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V), également isolé parmi les produits de réaction:

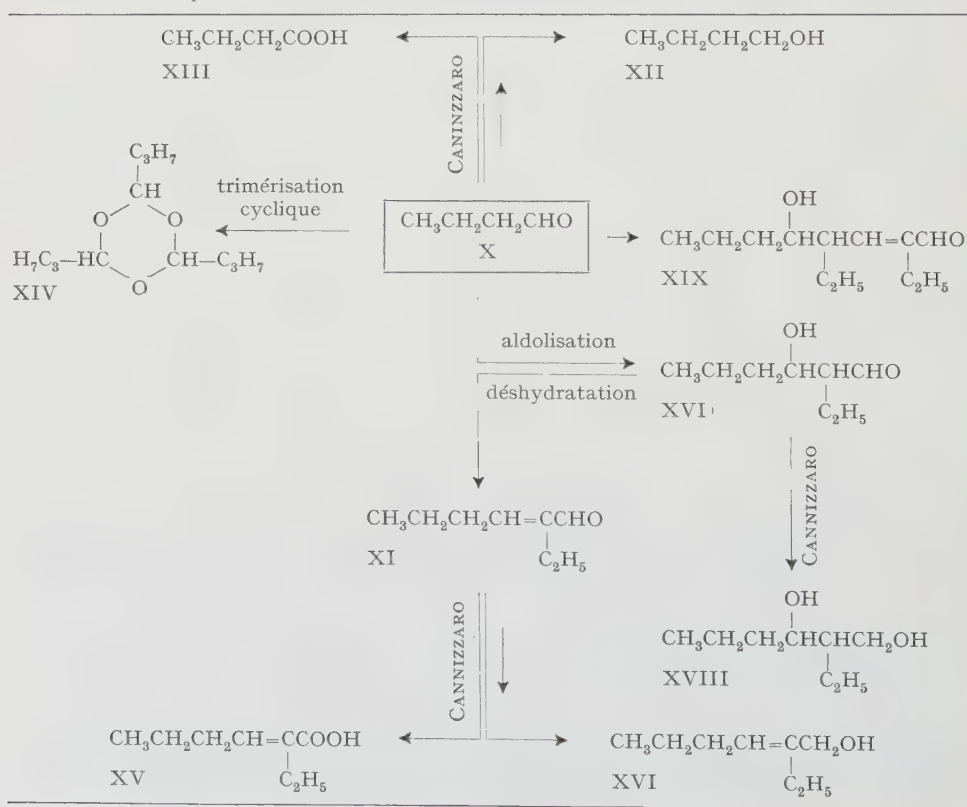


V a été identifié notamment par la mise en évidence de la double liaison (par hydrogénation catalytique), de la fonction carbonyle (formation d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone) et d'un hydrogène actif (par la réaction de ZEREWITINOFF). En

Tableau II. *Bandes d'absorption UV. de quelques dérivés du propanal et du butanal*
(spectrophotomètre BECKMAN DU)

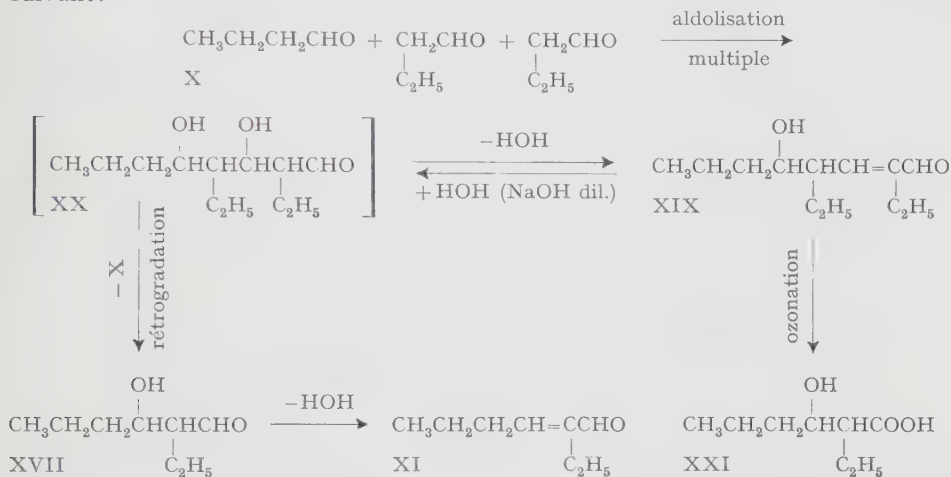
Composé	$\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon_{\max}$)	solvant
Méthyl-2-pentène-2-al (II) [3]	222 μ (4,24), 327 μ (1,49)	heptane
Triéthyl-2,4,6-trioxanne (III)		
a) fraîchement distillé	—	heptane
b) conservé 14 jours dans du verre	226 μ (1,82), 276 μ (1,22)	heptane
Diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV)	274 μ (4,56)	heptane
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de IV	env. 390 μ , env. 300 μ	éthanol
Ethyl-2-hexadiène-2,4-al	270 μ (4,08)	heptane
Diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V)	225 μ (4,26), 318 μ (1,64)	heptane
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de V	378 μ	éthanol
Triméthyl-2,4,6-hydroxy-7-nonadiène-2,4-al (VI)	273 μ (3,82)	heptane
Ethyl-2-hexène-2-al (XI) [3]	224 μ (4,19), 326 μ (1,46)	heptane
Tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV)		
a) fraîchement distillé	—	
b) conservé 24 h dans du verre	225 μ (1,68), 280 μ (1,42)	heptane
Paraldéhyde		
a) fraîchement distillé		
b) conservé 14 jours dans du verre	212 μ (0,82), 277 μ (0,24)	heptane
Diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX)	227 μ (4,26), 320 μ (1,80)	heptane

Tableau III. *Composés résultant de la condensation du butanal en milieu alcalin à env. 80°–100°*



Le tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV) résulte d'une trimérisation cyclique de l'aldéhyde initial X. L'aldolisation entre deux molécules de butanal conduit au composé XVII. Peu stable dans les conditions données, ce dernier se transforme en grande partie soit en éthyl-2-hexène-2-al (XI) par perte d'une molécule d'eau, soit en diol XVIII par réaction de CANNIZZARO. On retrouve en général un peu d'aldol XVII à la fin de la réaction; sa quantité dépend de la rapidité à laquelle X est introduit dans le milieu alcalin et de la durée de chauffage après l'introduction.

En outre, on isole, dans les produits lourds de distillation, un composé en C_{12} , le diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX), caractérisé par une double liaison en conjugaison avec une fonction carbonyle (v. spectre UV., tableau II) et une fonction alcool. XIX se forme par déshydratation partielle de l'aldol XX résultant d'une aldolisation linéaire entre trois molécules de butanal, conformément au schéma suivant:



L'ozonation de XIX conduit, comme prévu, à l'éthyl-2-hydroxy-3-hexanoïque (XXI), identifié sous forme de son ester éthylique. Par action de soude caustique diluée à ébullition, XIX fournit de l'éthyl-2-hexène-2-al (XI), nettement perceptible à l'odeur. Il semble y avoir d'abord hydratation de XIX en XX qui subirait une rétro-aldolisation en éthyl-2-hydroxy-3-hexanal (XVII), et ce dernier donnerait finalement XI par déshydratation.

La présence d'éthyl-2-hexène-2-ol (XVI) et d'éthyl-2-hexène-2-oïque (XV) parmi les produits de condensation du butanal est tout à fait normale: ces deux composés prennent naissance à partir de l'aldéhyde non saturé XI par une réaction de CANNIZZARO.

Partie expérimentale¹⁾

a) *Condensation du propanal selon [1]. — Triéthyl-2,4,6-trioxanne ou trimère du propanal (III).* Eb. 57–57,5°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9418$, $n_D^{21} = 1,4188$. Rdt. 3–4%. Litt.: Eb. 60,5–61°/10 Torr [4], $d_{16}^{16} = 0,9445$ [5].

$C_8H_{18}O_3$ (174,14) Calc. C 62,04 H 10,41% Tr. C 62,11 H 10,44%

¹⁾ Les F. sont corrigés.

La dépolymérisation de III est effectuée avec de l'acide sulfurique à 40%. Le propanal est entraîné à la vapeur et identifié à l'aide de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 154–155°/C₂H₅OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV). Eb. 82–83°/10 Torr, $d_4^{21,5} = 0,9077$, $n_D^{21} = 1,5089$. Rdt. env. 1–2%.

C₉H₁₄O (138,21) Calc. C 78,21 H 10,21% Tr. C 78,32 H 10,18%

IV donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Par oximation et par hydrogénation catalytique²⁾, on trouve un PM. resp. de 132 et de 138 (calc. 138). Indice de brome: 230 (calc. 229). L'ozonation, effectuée à env. –10° dans le chloroforme, suivie de la scission de l'ozonide par l'eau oxygénée, conduit à l'acide propionique (identifié à l'aide de son anilide, F. 104,5–105°. Litt. [6]: F. 105°). Semi-carbazone de IV: F. 152–152,5°/C₂H₅OH.

C₁₀H₁₇ON₃ (195,27) Calc. N 21,5% Tr. N 21,55%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de IV: F. 141,5–142°/C₂H₅OH. Le spectre UV. est conforme à la structure (v. tableau II) [7].

*Ethyl-2-hexadiène-2,4-al*³⁾. On introduit, en 30 min, 7,5 g d'isopropylate d'aluminium-magnésium dissous dans 60 ml de benzène anhydre, dans 72 g (1 mole) de crotonal rigoureusement anhydre. On agite vivement durant 24 h, à 0° pendant les 10 premières h et ensuite à température ordinaire. Après l'hydrolyse du catalyseur, on extrait à l'éther et fractionne l'extrait sur colonne VIGREUX. Rdt. brut 26 g (21%). Rectification finale sur colonne ABEGG: Eb. 64–66°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9024$, $n_D^{21} = 1,4915$.

Semi-carbazone: F. 199–200°/C₂H₅OH à 50%. Litt. [8]: F. 201–202°.

C₉H₁₅ON₃ (181,24) Calc. N 23,18% Tr. 23,15%

Diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V). Eb. 123,5–124,5°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9622$, $n_D^{21} = 1,4835$. Rdt. env. 2%. V donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITNOFF conduit à un PM. 160. Par hydrogénation catalytique²⁾, on trouve un PM. 152.

C₉H₁₆O₂ (156,23) Calc. C 69,19 H 10,32% Tr. C 69,35 H 10,33%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de V: F. 174°/C₂H₅OH. Le spectre UV. est conforme à la structure (v. tableau II) [7].

C₁₅H₂₀O₅N₄ (336,36) Calc. N 16,66% Tr. N 16,68%

Triméthyl-2,4,6-hydroxy-7-nonadiène-2,4-al (VI). Eb. 143–144°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9827$, $n_D^{21} = 1,4905$. Rdt. env. 1–2%. VI donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Indice de brome: 166 (calc. 163). Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITNOFF conduit à un PM. 208.

C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Calc. C 73,43 H 10,27% Tr. 73,34 H 10,34%

Diméthyl-2,4-éthyl-3-valérolactone (VII). Eb. 118–119°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9915$, $n_D^{22} = 1,4610$. Rdt. 2–4%.

C₉H₁₆O₂ (156,23) Calc. C 69,19 H 10,32% Tr. C 69,20 H 10,23%

b) *Condensation du butanal selon* [1]. – *Butanol* (XII). Eb. 117–119°/732 Torr. Caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate F. 64° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Rdt. env. 0,2–0,5%.

Acide butyrique (XIII). Eb. 60–62°/10 Torr. PM. déterminé par titrage: 89 (calc. 88). Rdt. env. 1–1,5%.

²⁾ L'hydrogénation catalytique a été effectuée dans l'ac. acétique comme solvant et avec le Pd/C à 5% (BAKER) comme catalyseur, à température et pression ordinaires. Dans ces conditions, il y a rapidement saturation des doubles liaisons, alors que la fonction carbonyle reste pratiquement intacte [3].

³⁾ Substance modèle caractérisée par la présence d'une fonction carbonyle et de deux doubles liaisons conjuguées entre elles et avec le carbonyle, préparée selon NORD & KULPINSKI [8] dont le mode opératoire a été sensiblement amélioré. Lorsqu'on opère à 50° au lieu de 0°, le rendement en diénal diminue d'env. 50%. Il apparaît alors un nouveau composé, le trimère XIV du butanal, avec un rendement d'env. 15% par rapport au butanal mis en jeu.

Ethyl-2-hexène-2-oïque (XV). Eb. 122–125°/10 Torr. PM. déterminé par titrage: 143 (calc. 142). XV est caractérisé par son anilide F. 86,5–87° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique, préparé à l'aide de XV, obtenu par oxydation par Ag_2O de l'éthyl-2-hexène-2-al). Litt. [1]: F. 87°. Rdt. env. 0,2–0,4%.

Tripropyl-2,4,6-trioxanne ou trimère du butanal (XIV). Eb. 104–106°/16 Torr, $d_4^{22} = 0,9152$, $n_D^{22} = 1,4275$. Rdt. env. 0,2–0,5%. Litt. [9]: Eb. 105–108°/12 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (216,32) Calc. C 66,62 H 11,18% Tr. C 66,59 H 10,99%

XIV est dépolymérisé par chauffage en présence d'ac. sulfurique ou chlorhydrique dilués. Le butanal est identifié à l'aide de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 122–123°/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Litt. [10]: F. 122°.

Ethyl-2-hexène-2-ol (XVI). Eb. 80–82°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,8536$, $n_D^{21} = 1,4574$. Rdt. env. 0,1–0,2%.

Identifié comme dinitro-3,5-benzoate. F. 45°/ligroïne; pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique, préparé à l'aide de XVI, obtenu par réduction de l'éthyl-2-hexène-3-al par l'isopropylate d'aluminium [11].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ (322,33) Calc. N 8,69% Tr. N 8,61%

Indice de brome de XVI: 129 (calc. 125). Par hydrogénation catalytique²), on trouve un PM. 130 (calc. 128), et par le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF, PM. 130.

Diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX). Eb. 151–153°/14 Torr, $d_4^{21} = 0,9377$, $n_D^{21} = 1,4792$. Rdt. 0,5–0,8%. Réactions positives avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Indice de brome: 79 (calc. 81). Par oximation, on trouve un PM. 206 (calc. 198) et par le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF, PM. 208.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198,31) Calc. C 72,70 H 11,17% Tr. C 72,62 H 11,27%

Semi-carbazone de XIX: F. 192–193°/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$ (255,37) Calc. N 16,46% Tr. N 16,40%

L'ozonation de XIX, effectuée à env. -10° dans le CHCl_3 , suivie de la scission de l'ozonide par l'eau oxygénée, conduit à l'éthyl-2-hydroxy-3-hexanoïque (XXI), identifié à l'aide de son ester éthylique. Eb. 106–108°/10 Torr. Litt. [12]: Eb. 114–116°/16 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (188,27) Calc. C 63,80 H 10,71% Tr. C 63,25 H 10,65%

Ethyl-2-hydroxy-3-hexanal ou aldol butyrique (XVII). Eb. 107–110°/16 Torr, $d_4^{20} = 0,9352$, $n_D^{21} = 1,4386$. Rdt. 1–2%. Litt.: Eb. 105–106°/12 Torr, $d_4^{24} = 0,942$ [13]; Eb. 100–101°/10,5 Torr, $n_D^{20} = 1,4409$ [14].

Comme l'Eb. de cet aldol est très voisin de celui du tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV), on ne peut séparer ces deux produits par simple distillation. Pour obtenir chacun des deux composants de ce mélange à l'état pur, on peut se débarrasser resp. de XIV par dépolymérisation, et de XVII par réduction en éthyl-2-hexane-diol-1,3 (XVIII).

Ethyl-2-hexane-diol-1,3 (XVIII). Eb. 127–130°/11 Torr, $d_4^{22} = 0,9384$, $n_D^{22} = 1,4526$. Rdt. env. 0,5%. Litt. [8]: Eb. 94–96°/0,5 Torr, $d_4^{22} = 0,9384$, $n_D^{22} = 1,453$. Le spectre UV. ne présente aucun maximum d'absorption. Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit à un PM. 150 (calc. 146).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ (146,23) Calc. C 65,71 H 12,41% Tr. C 65,62 H 12,33%

XVIII est également obtenu à partir de l'aldol XVII. A cet effet, on ajoute à une solution de 10 g d'aldol dans 60 ml d'éther, une suspension de 2 g de LiAlH_4 dans 50 ml d'éther en l'espace de 3 h. On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, sépare la couche organique, et distille finalement sous pression réduite. Eb. 127–130°/11 Torr.

Diacétoxy-1,3-éthyl-2-hexane par acétylation de XVIII. On chauffe à reflux pendant 12 h, 10 g de XVIII, 30 g d'anhydride acétique et 0,5 g d'ac. *p*-toluènesulfonique, et sépare le mélange par distillation. Eb. 80–82°/0,05 Torr, $d_4^{20} = 0,9622$, $n_D^{22} = 1,4352$. Litt. [8]: Eb. 87–88°/1 Torr, $d_4^{23} = 0,9759$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (230,31) Calc. C 62,58 H 9,63% Tr. C 62,44 H 9,75%

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

RÉSUMÉ

La réaction fondamentale qui caractérise l'évolution du propanal et celle du butanal sous l'action de solutions aqueuses alcalines à 80–100° est l'allongement de chaîne par aldolisations linéaires, mettant successivement à contribution jusqu'à quatre molécules d'aldéhyde initial. Les composés formés subissent en grande partie, au cours de la réaction, une déshydratation plus ou moins complète qui porte d'abord sur l'hydroxyle le plus rapproché de la fonction carbonyle.

En outre, on observe, dans une faible mesure, des réactions de CANNIZZARO et une trimérisation cyclique de l'aldéhyde initial.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. HÄUSERMANN, *Helv.* **34**, 1482 (1951).
 - [2] L. K. EVANS & A. E. GILLAM, *J. chem. Soc.* **1945**, 432; P. Y. BLANC, *Helv.* **44**, 607 (1961).
 - [3] P. Y. BLANC, *Helv.* **44**, 1 (1961).
 - [4] R. DWORZAK & W. PRODINGER, *Mh. Chem.* **50**, 467 (1929).
 - [5] S. REFORMATZKY, *Beilsteins Handbuch der org. Chemie* **79**, 389 (4^e éd., Berlin 1934).
 - [6] P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.* **93**, 1033 (1908).
 - [7] M. NONAKA *et al.*, *Analyt. Chemistry* **31**, 875 (1959).
 - [8] M. S. KULPINSKI & F. F. NORD, *J. org. Chemistry* **8**, 256 (1943).
 - [9] A. FRANKE & H. WOZELKA, *Mh. Chem.* **33**, 352 (1912).
 - [10] C. F. H. ALLEN, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2955 (1930).
 - [11] S. P. JACOT, Thèse, p. 66, Neuchâtel 1948.
 - [12] M. MONTAGNE & M. ROCH, *Bull. Soc. chim. France* [5] **70**, 196 (1943).
 - [13] S. G. POWELL & A. T. NIELSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3627 (1948).
 - [14] E. SPÄTH, R. LORENZ & E. FREUND, *deutsch. chem. Ges. Ber.* **76**, 1196 (1943).
-

